

有機リン化合物による金属酸化物ナノ材料の表面修飾

—ハイブリッド用ナノフィラーからヤヌスナノシートまで—

Surface Modification of Metal Oxide Nanomaterials: From Nanofiller for Hybrids to Janus Nanosheets

Key-words : Surface modification, Metal oxide nanomaterials, Liquid-liquid biphasic system, Microchannel, Janus nanosheets

菅原 義之・鈴木 涼子・
井戸田 直和・塚原 剛彦・
國武 雅司・西見 大成

Yoshiyuki SUGAHARA^{*1}, Ryoko SUZUKI,^{*1} Naokazu IDOTA^{*1,*2},
Takehiko TSUKAHARA^{*2}, Masashi KUNITAKE^{*3} and Taisei
NISHIMI^{*1,*4}

(^{*1}Waseda University, ^{*2}Tokyo Institute of Technology, ^{*3}Kumamoto
University, ^{*4}Japan Technological Research Association of Artificial
Photosynthetic Chemical Process)

1. はじめに

表面修飾は、材料表面の性質を大きく変えるための重要な技術として発展してきた。特に無機材料表面を有機官能基で修飾することにより、無機材料表面の性質を大きく変えることができ、例えば無機材料表面では達成することが難しい親油的な性質を付与することもできる。セラミックス材料のグラフト反応による表面修飾技術としては、シリカ等に用いられるシリル化が一般的である¹⁾。これに対して筆者らは、有機リン化合物を表面修飾剤として用い、研究を展開してきた²⁾。本稿では、有機リン化合物を用いた金属酸化物セラミックスナノ材料の表面修飾に関する筆者ら最近の研究である、液-液二相系による表面修飾とヤヌスナノシートの作製を紹介する。

2. 有機リン化合物の表面修飾への利用³⁾

有機基を有するリン化合物を表面修飾剤として用いることにより、有機基をセラミックス材料の表面に固定化することができる。筆者らは、有機リン化合物系表面修飾剤として、リン酸エステル（モノエステルとジエステルの混合物あるいはリン酸トリエステル）有機ホスホン酸を主に用いて研究を進めてきた（図1）^{2),4)}。リン

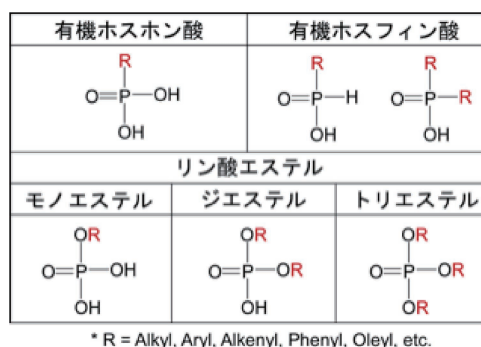


図1 有機リン化合物系表面修飾剤

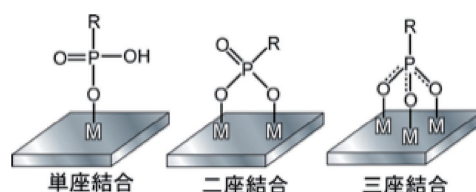


図2 有機リン化合物の金属酸化物表面での結合状態

酸エステルや有機ホスホン酸は、有機基の種類は限定されるものの、市販されている。また、有機ホスホン酸は、アルブゾフ反応等を用いることにより、比較的短工程で合成できる。筆者らも、後述する表面開始原子移動ラジカル重合の開始基を有するホスホン酸は合成している。

リン酸エステルや有機ホスホン酸などの有機リン化合物を金属酸化物セラミックスの表面修飾剤に用いる利点は、その高い安定性である。金属酸化物表面の水酸基（MOH）とPOH基を有する有機リン化合物とは脱水縮合が進行し、P-O-M結合を形成する。またホスホリル（P=O）基の酸素はルイス酸点に配位することもできる。したがって、例えば有機ホスホン酸は二座あるいは三座の状態で結合することができる（図2）。遷移金属が形成するM-O-P結合は一般に高い安定性を示すことと二座あるいは三座の結合状態が可能であることから、有機リン化合物は遷移金属酸化物などのセラミックス材料の表面修飾に適している。

シランカップリング剤と比較して有機リン化合物が優れている点は、単層での表面修飾が容易に達成できる点にある。シランカップリング剤は、表面修飾剤としてよく知られており、市販されている試薬の種類も多いことから、セラミックス材料の表面修飾に広く用いられている。ただし、シランカップリング剤はシラノール（SiOH）基が生成すると、分子間の脱水縮合反応を起こしやすいので、条件を適切に設定しないと表面で多層を形成しやすい¹⁾。これに対し、POH基間の縮合反応には一般に高温が必要であり、多層の形

成は排除しやすい²⁾。この点を活用し、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer (SAM) 膜) の形成に、有機ホスホン酸が用いられている。

3. 液-液二相系を用いたナノ材料の表面修飾

有機ポリマーの機械的性質などを向上させたり、汎用有機ポリマーでは達成できない性質を付与したりするために、セラミックスナノフィラーを添加する手法が近年大きく発展してきた^{5),6)}。得られる有機-無機ハイブリッド材料は、有機ポリマーの加工性などの特徴を保てるのが利点である。しかしながら、ナノ材料は凝集しやすく、特に親水的な表面を有する酸化物では、有機ポリマー中での高分散状態を達成することは難しい。そのため、有機基を固定化する表面修飾により表面の性質を大きく変えることが必要となる。筆者らは、セラミックスナノ粒子としてチタニアを、セラミックスナノシートとしてイオン交換性層状ペロブスカイトから得られるニオブ酸ナノシートを用い、有機リン化合物のグラフト反応を用いた表面修飾について検討を進めてきた²⁾。以下最近の液-液二相系を用いた研究例を紹介する。

液-液二相系は、不混和な二液の界面で反応を進行させる手法である⁷⁾。水相にセラミックスナノ材料を分散させ、有機相に表面修飾剤を溶解させて、二液の界面で表面修飾反応を進行させると、有機基が固定化されたセラミックスナノ材料は有機相に移動する (相間移動)。この手法は、表面修飾されたセラミックスナノ材料が有機相中に分散して得られることから、均一系で行われている遠心分離等の分離操作が原理的には不要となり、分離-再分散操作による凝集構造の形成を理想的には排除できる。

高屈折率有機ポリマーは反射防止膜等への応用が期待されている。汎用有機ポリマーの屈折率はほぼ1.3から1.7の範囲であることから、高い屈折率を示すチタニアを分散させることが提案されており、ポリマーマトリックス中でのチタニアナノ粒子の高分散のために表面処理が必須である⁵⁾。そこで、チタニアナノ粒子の水分散液を水相、表面修飾剤としてリン酸エステルであるリン酸オレイルを溶解させたトルエンを有機相として用い、チタニアの表面修飾を行ったところ、リン酸オレイル基で表面修飾されたチタニアナノ粒子が相間移動し、トルエンに分散して得られた⁴⁾。光学材料であるシクロオレフィンポリマー中に表面修飾したナノ粒子を分散させ透明なフィルムを形成させたとところ屈折率は最大1.83まで増加した。

次に、液-液二相系をナノシートの表面修飾に適用

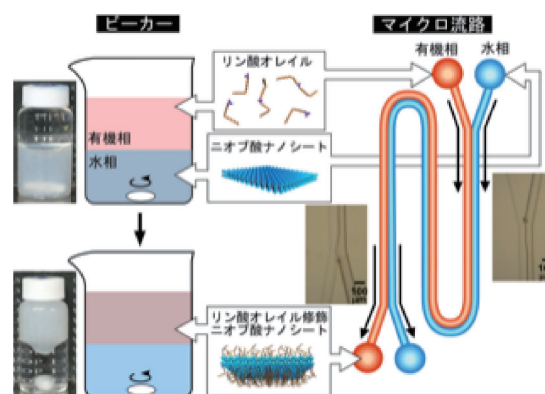


図3 ビーカーとマイクロ流路を用いた液-液二相系での表面修飾

することを考えた (図3)。陽イオン交換性を有する層状物質の剥離によりナノシートを得る手法は、かさ高いアンモニウムイオンを層間に導入した後、超音波処理等を行うことにより達成できる。そこで、テトラブチルアンモニウム (TBA^+) イオンを用いて剥離したニオブ酸ナノシートの水分散液と、リン酸オレイルを溶解したシクロヘキサンを用い、ニオブ酸ナノシートの表面修飾を試みた⁸⁾。水分散液のpHを酸性に保った場合、表面修飾されたナノシートが相間移動し、シクロヘキサン相に分散していた。

上記の液-液二相系は、ビーカースケールで行っているが、不混和の二液を用いた装置としてマイクロ流路が知られている⁹⁾。マイクロ流路の応用分野としては、有機合成や溶媒抽出などがあり、反応が非常に効率的に進むことから、短時間で操作が完了する。これは、二液の界面の体積当たりの面積 (比界面積) がビーカー等の実験装置に比べて飛躍的に大きくなることと、反応する物質の界面への移動距離が圧倒的に短くなるためである。そこで、ニオブ酸ナノシート水分散液とリン酸オレイルを溶解したシクロヘキサンを同様に用い、ダブルY型マイクロ流路を用いて表面修飾を行なった (図3)¹⁰⁾。マイクロ流路を用いた結果、4.6秒で反応がほぼ完了した。同じ水相と有機相を用いてビーカーで行なった表面修飾には4時間以上要しており、マイクロ流路を用いた表面修飾が極めて高い効率で進行する事がわかった。

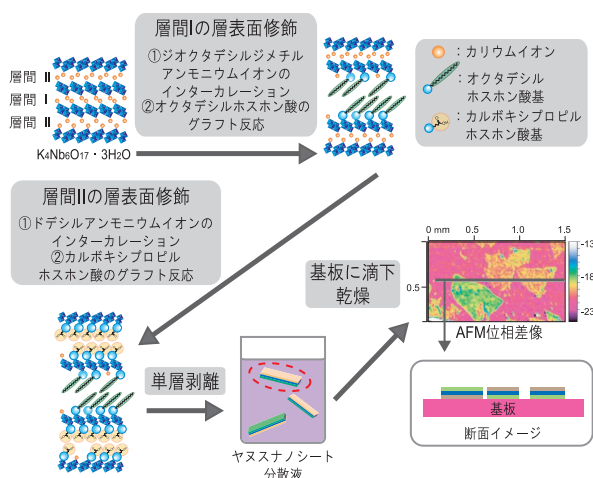
4. ヤヌスナノシート

ヤヌス材料は、化学的性質の異なる領域がひとつの粒子などに共存している材料であり、ローマ神話の双面神の名前 (Janus) に由来している。ヤヌスナノ材料の中で、ヤヌスナノシートは、最も高い異方性を持つ材料であり、大きな割合の原子・イオンが表面を構

成していることから注目され、これまで複数の合成戦略が提案されてきた¹¹⁾。層状酸化物を用いた研究としては、合成粘土鉱物であるフルオロヘクトライトを用い、反応性の異なる2種類の層間での別々の陽イオン性ポリマーとのイオン交換反応を段階的に行うことにより、ヤヌスナノシートを作製した報告がある¹²⁾。

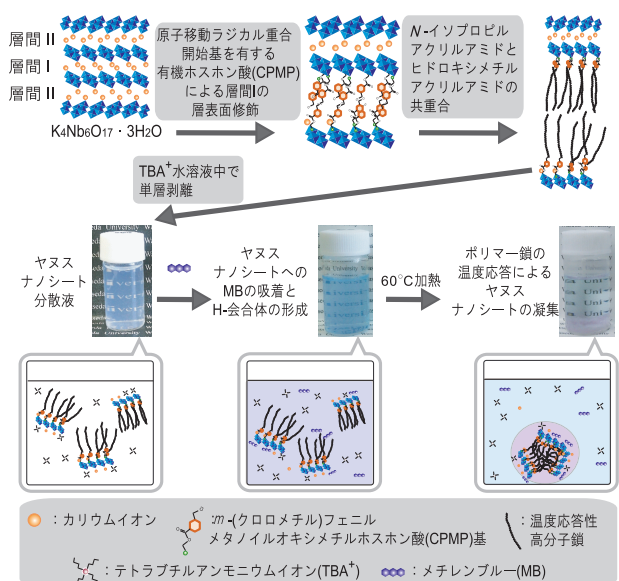
筆者らは、2つの反応性の異なる層間を持つ層状六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$) に着目した。層状六ニオブ酸カリウムは、層間のカリウムイオンが水和しているため高いイオン交換能を有する層間 I と水分子が存在しないためにイオン交換能が低い層間 II が積層方向に交互に存在している。この性質を利用し、イオン交換反応により層間 I にのみ比較的高い有機アンモニウムイオンを導入した層間化合物を作製すると、有機ホスホン酸のグラフト反応は層間 I でのみ進行する¹³⁾。そこで、得られた層間 I の層表面にのみ有機ホスホン酸基を固定化した有機誘導体型中間体を起点として、2つの方法でヤヌスナノシートを作製した。

第一の方法では、親油的な長鎖アルキル基を有するオクタデシルホスホン酸基を層間 I にグラフト反応させた有機誘導体型中間体を用い、比較的小さいアルキルアンモニウムイオンをイオン交換でその層間 II に導入すれば、層間 II でのグラフト反応が可能になることに着目した (図4)^{14), 15)}。層間 II のグラフト反応において、親水的なカルボキシル (COOH) 基を有する有機ホスホン酸を用いれば、層間 I と層間 II の層表面に異なる性質の有機ホスホン酸基を固定化できる (正確には中間体誘導体での層表面修飾が不完全であるため、2つ目のグラフト反応は層間 I の未反応サイトでも進行する可能性がある)。したがって剥離すると、表と裏に異なる有機ホスホン酸基が固定化されたヤヌスナノシートを作製することができる。ヤヌスナノシ



トである証明は原子間力顕微鏡 (AFM) により行った。AFM 観察では、凹凸を示すトポ像に加えて、探針と物質表面の相互作用や粘弾性の差をコントラストの差異として表す位相差 (フェーズ) 像も得られる。図4に示したように、基板 (赤色) に加え、異なる位相差を持つ2種類のナノシート表面 (橙色と緑色) が観察された。同じ厚みを持ち性質が大きく異なる表面を区別することで、ヤヌスナノシートが得られたことを証明することができた。

第二の方法では、グラフト反応を用いずに有機誘導体型中間体を剥離すれば、片面にだけ有機基が存在するヤヌスナノシートが得られることに着目した (図5)¹⁶⁾。この時、有機誘導体型中間体の作製において原子移動ラジカル重合³⁾の開始基を有する有機ホスホン酸を用いた。層間にポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) を主体とした共重合体ポリマー鎖を生長させた後、水中で TBA^+ イオンを層間 II にイオン交換で導入すると、層間 II だけでなく親水的な層間 I も剥離してヤヌスナノシートが得られた。このヤヌスナノシートは共重合体ポリマー鎖が有する温度応答性と、ニオブ酸ナノシートの負電荷に由来する、未修飾面のイオン交換性の2つの機能を有していた。共重合体ポリマー鎖は室温では親水的であるが、下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) として知られる臨界温度を超えるとポリマー鎖が疎水的になり、ナノシートは LCST 以上の温度で凝集した。一方、剥離後には未修飾面に TBA^+ イオンが存在しており、陽イオン性のメチレンブルーはイオン交換により吸着



したが、中性の pH では陰イオンであるメチルオレンジは吸着されなかった。このようにヤヌスナノシートに、温度応答性とイオン交換性の2つの機能を表面と裏面に導入することにより、それぞれの機能を物理的に分離して付与できることを明らかにした。

5. さいごに

以上、有機リン化合物系の金属酸化物ナノ材料表面修飾への利用について、最近の筆者らの成果を紹介した。シリル化剤に比べて知名度は低い、有機リン化合物系カップリング剤は、特に遷移金属酸化物ナノ材料の表面修飾に適している。本稿が、今後のセラミックスナノ材料の発展において、有機リン化合物による表面修飾が活用されていく一助になれば幸いである。

謝 辞 研究の一部はJSPS 科研費 JP18H02062, JP 23655205 の助成を受けたものです。また、チタニアナノ粒子とリン酸オレイルは、堺化学工業株式会社様よりご提供いただきました。

文 献

- 1) P. Van Der Voort and E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **19**, 2723-2752 (1996).
- 2) 井戸田直和, 菅原義之, セラミックス, **51**, 777-780 (2016).
- 3) R. Boissezon, J. Muller, V. Beaugeard, S. Monge and J.-J. Robin, *RSC Adv.*, **4**, 35690-35707 (2014).
- 4) S. Takahashi, S. Hotta, A. Watanabe, N. Idota, K. Matsukawa and Y. Sugahara, *ACS Applied Mater. Interfaces*, **9**, 1907-1912 (2017).
- 5) Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, edited by G. Kickelbick, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- 6) Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials, edited by S. Kalia, Y. Haldorai, Springer International Publishing, Cham (2015).
- 7) J. Yang, J. Y. Lee and J. Y. Ying, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1672-1696 (2011).
- 8) T. Sugaya, M. Ozaki, R. Guégan, N. Idota and Y. Sugahara, *Langmuir*, **35**, 6594-6601 (2019).
- 9) 北森武彦, 庄子習一, 馬場嘉信, 藤田博之, マイクロ化学チップの技術と応用, 丸善, (2004) pp.153-177.
- 10) T. Sugaya, R. Guégan, N. Idota, T. Tsukahara and Y. Sugahara, *Langmuir*, **36**, 7252-7258 (2020).
- 11) L. Zhang, Z. Yang, T. Gong, R. Pan, H. Wang, Z. Guo, H. Zhang and X. Fu, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 8813-8830 (2020).
- 12) M. Stöter, S. Gödrich, P. Feicht, S. Rosenfeldt, H. Thurn, J. W. Neubauer, M. Seuss, P. Lindner, H. Kalo, M. Möller, A. Fery, S. Förster, G. Papastavrou and J. Breu, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **55**, 7398-7402 (2016).
- 13) N. Kimura, Y. Kato, R. Suzuki, A. Shimada, S. Tahara, T. Nakato, K. Matsukawa, P. H. Mutin and Y. Sugahara, *Langmuir*, **30**, 1169-1175 (2014).
- 14) R. Suzuki, M. Sudo, M. Hirano, N. Idota, M. Kunitake, T. Nishimi and Y. Sugahara, *Chem. Commun.*, **54**, 5756-5759 (2018).
- 15) R. Suzuki, M. Sudo, M. Hirano, N. Idota, M. Kunitake, T. Nishimi and Y. Sugahara, in *Functional Materials* [on line], ed. by E. R. Sahu, IntechOpen, London (2019).
- 16) R. Suzuki, N. Idota, T. Nishimi and Y. Sugahara, *Chem. Lett.*, **49**, 1058-1061 (2020).

筆 者 紹 介

菅原 義之 (すがはら よしゆき)

1988 年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了 (工学博士)。1998 年米国 MIT 博士研究員。早稲田大学専任講師, 助教授を経て 2000 年同学教授。2009 年より同学各務記念材料技術研究所研究員。

[専門分野] 無機材料化学, ハイブリッド材料化学。

[連絡先] 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

E-mail: ys6546@waseda.jp



鈴木 涼子 (すずき りょうこ)

2020 年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了 (博士 (工学)) および東北大学大学院環境科学研究科博士課程後期 3 年の課程修了 (博士 (学術))。2020 年より早稲田大学各務記念材料技術研究所招聘研究員。

[専門分野] 機能性無機材料合成, ハイブリッド材料化学。

[連絡先] 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

E-mail: r.suzuki21@kurenai.waseda.jp



井戸田 直和 (いどた なおかず)

2006 年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了 (博士 (工学))。2013 年早稲田大学助教, 2017 年法政大学講師, 早稲田大学各務記念材料技術研究所招聘研究員, 2020 年東京工業大学助教。

[専門分野] 高分子化学, ハイブリッド材料化学

[連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-N1-6

E-mail: idota.naam@m.titech.ac.jp



塚原 剛彦 (つかはら たけひこ)

2003 年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了 (博士 (工学))。2005 年東京大学助手。2008 年東京工業大学助教を経て 2012 年より同学准教授。

[専門分野] 分析化学, 核・放射化学, マイクロ・ナノ化学

[連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-N1-6

E-mail: ptsuka@lane.iir.titech.ac.jp



國武 雅司 (くにたけ まさし)

1989 年九州大学 工学博士。前年長崎大学工学部助手。1993 年 JST-ERATO 板谷固液界面プロジェクトグループリーダー。1997 年熊本大学工学部講師, 助教授を経て 2006 年同学教授。2020 年より同学産業ナノマテリアル研究所へ異動。

[専門分野] 高分子化学, 界面化学, 超分子化学

[連絡先] 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-16

E-mail: kunitake@kumamoto-u.ac.jp



西見 大成 (にしみ たいせい)

1992 年九州大学大学院工学研究科博士後期課程修了 (博士 (工学))。1991 年日本学術振興会特別研究員, 1993 年富士写真フイルムを経て 2014 年人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPCChem) 技術部長。

[専門分野] 分子組織化学, 界面コロイド化学, 高分子化学, 環境エネルギー科学。

